

USUWANIE JONÓW CHROMU Z ROZTWORÓW MICELARNYCH TECHNIKĄ MEUF: BADANIA AKTYWNOŚCI POWIERZCHNIOWEJ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MICELARNYCH SURFAKTANTÓW I ICH MIESZANIN

REMOVAL OF CHROMIUM IONS FROM MICELAR
SOLUTIONS BY MEUF TECHNIQUE: STUDY
OF SURFACE ACTIVITY AND MICELAR PROPERTIES
OF SURFACTANTS AND THEIR MIXTURE

Beata Konopczyńska, Krystyna Prochaska*

*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: Krystyna.Prochaska@put.poznan.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Część doświadczalna

1.1. Materiały

1.2. Metody badawcze

2. Dyskusja wyników badań

2.1. Izotermy napięcia powierzchniowego

2.2. Dynamiczne napięcie powierzchniowe

2.3. Stałe trwałości micel

2.4. Funkcje termodynamiczne procesu micelazacji

2.5. Badanie separacji jonów Cr(III) techniką MEUF

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Beata Konopczyńska ukończyła studia mgr na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w 2009 r. Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała na macierzystym Wydziale w 2014 r. Od 2013 roku jest zatrudniona w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej PP. Zainteresowania naukowe: ciśnieniowe procesy membranowe, fizykochemia związków aktywnych powierzchniowo.



<https://orcid.org/0000-0002-8219-7665>

Prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym Instytutu Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. Stopień doktora (1986 r.) oraz doktora habilitowanego (1999 r.) uzyskała na macierzystym Wydziale Technologii Chemicznej PP. W 2011 r. uzyskała tytuł naukowy profesora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą zagadnień związanych z procesami i zjawiskami powierzchniowymi na granicach faz, otrzymywaniem oraz charakterystyką układów biomimetycznych, a także technikami separacji membranowej. Jej dorobek naukowy obejmuje 130 artykułów z bazy Journal Citation Reports, ponad 40 rozdziałów w książkach i monografiach, a także 21 udzielonych patentów. Jej prace były cytowane ponad 1490 razy, a indeks h wynosi 21.



<https://orcid.org/0000-0002-1025-6726>

ABSTRACT

Kluczowe znaczenie przy wyborze rodzaju i stężenia związku powierzchniowo czynnego do usuwania jonów metali z roztworów wodnych techniką ultrafiltracji micelarnej (MEUF, ang. *Micellar-Enhanced Ultrafiltration*) ma szczegółowa znajomość micelarnych właściwości surfaktantów. Z drugiej strony należy pamiętać, że chcąc opracować proces MEUF przyjazny dla środowiska konieczne jest zastosowanie co najmniej dwóch kryteriów doboru surfaktantu. Użyty w procesie MEUF związek powierzchniowo czynny powinien zapewnić nie tylko uzyskanie wysokiej efektywności usuwania jonów separowanego metalu, ale również powinien charakteryzować się niską toksycznością oraz dużą biodegradowalnością.

W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości adsorpcyjnych oraz micelarnych dwóch handlowych związków powierzchniowo czynnych (dodecylosiarczanu sodu (SDS) i oksyetylenowanego estru metylowego kwasów oleju rzepakowego ($R=C_{12}-C_{24}$, $n=10$) o nazwie handlowej Rofam10 oraz ich nierównomolowej mieszaniny. Omówione w pracy badania dotyczą również oceny skuteczności usuwania jonów Cr^{+3} z wodnych roztworów czterech różnych soli chromu(III) w obecności: SDS, Rofam10 oraz mieszaniny SDS+Rofam10. Wykazano, że w układzie micelarnym zawierającym mieszaninę SDS+Rofam10 można uzyskać retencję Cr(III) bliską 100%, większą niż w układzie MEUF zawierającym jedynie anionowo czynny surfaktant SDS. Ponadto uzyskane wyniki pokazały, że zaledwie nieznaczny dodatek biodegradowalnego surfaktanta pochodzenia naturalnego Rofam10 do anionowego *zpcz* SDS pozwala istotnie zmniejszyć sumaryczną zawartość surfaktantu w badanym układzie MEUF.

Keywords: surfactants, micellisation, critical micellar concentration, micellar ultrafiltration

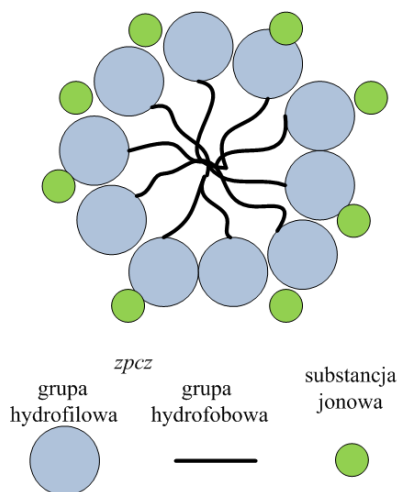
Słowa kluczowe: surfaktanty, micelizacja, krytyczne stężenie micelarne, ultrafiltracja micelarna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

MEUF	– ultrafiltracja z roztworów micelarnych
UF	– ultrafiltracja
CA	– octan celulozy
UV-VIS	– spektroskopia UV-Vis
CMC	– krytyczne stężenie micelarne
<i>zpcz</i>	– związek powierzchniowo czynny
SDS	– dodecylosiarczan sodu
Rofam	– oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego
Brij35	– eter monolaurynowy glikolu polioksyetylenowego
Triton X-100	– eter monooktylofenylowy glikolu oligooksyetylenowanego
NP12	– polioksyetylenowany ester nonylofenolu
OP-10	– polietoksylenowany monoakrylofenol
SDE ₂ S	– dodecylosiarczan(VI) polietylenu-2 sodu
EDTA	– wrsenian disodu
γ	– równowagowe napięcie powierzchniowe [mN/m]
γ_d	– dynamiczne napięcie powierzchniowe [mN/m]
t	– czas [s]
τ_2	– czas wolnego procesu relaksacyjnego kinetyki micel [s]
c	– stężenie [g/dm ³], [mol/dm ³]
T	– temperatura [K]
k_2	– stała trwałości miceli [1/s]
ΔG_{ads}	– swobodna energia adsorpcji [kJ/mol]
ΔG_{mic}^0	– standardowa molowa entalpia swobodna micelizacji [kJ/mol]
ΔH_{mic}^0	– standardowa molowa entalpia micelizacji [kJ/mol]
ΔS_{mic}^0	– standardowa molowa entropia micelizacji [J/mol]
R	– stopień retencji [%]

WPROWADZENIE

Ultrafiltracja z roztworów micelarnych (MEUF) jest jedną z metod zateżniania/oczyszczania roztworów wodnych z jonów metali [1], małych cząsteczkowych związków organicznych, a także zanieczyszczeń nieorganicznych [2]. MEUF jest procesem hybrydowym, łączącym klasyczną technikę ciśnieniowej separacji membranowej UF ze zdolnością micelarnych roztworów związków powierzchniowo czynnych do solubilizacji hydrofobowych składników lub adsorpcji jonów zawartych w separowanym roztworze. W procesie ultrafiltracji micelarniej do roztworu separowanej substancji dodawany jest roztwór surfaktantu o stężeniu przekraczającym krytyczne stężenie micelarne (CMC, ang. *critical micelle concentration*), a następnie w powstałych micelach solubilizowane są molekuly wydzielanych składników, podczas gdy jony separowanych metali adsorbowane są na powierzchni micel. Średnica micel, zazwyczaj większa od średnicy porów membrany UF stosowanej w procesach MEUF sprawia, że w wyniku filtracji roztworu micelnego micle z solubilizatem pozostają w koncentracji (retentacie), natomiast filtrat (permeat) zawiera niezsolubilizowane molekuly separowanych związków lub niezaadsorbowane jony metali oraz pewne ilości monomerycznych cząsteczek surfaktantu [3]. O atrakcyjności procesu MEUF w porównaniu do klasycznych metod rozdziału stanowi przede wszystkim wyeliminowanie rozpuszczalnika organicznego z separowanego układu [3-9].



Rysunek 1. Adsorpcja jonowych składników na powierzchni miceli surfaktantu jonowego
Figure 1. Adsorption of ionic components on the surface of ionic surfactant micelles

Najważniejszym zagadnieniem przy projektowaniu układu do separacji jonów metali techniką micelarnej ultrafiltracji jest wybór odpowiedniego związku powierzchniowo czynnego. Wybór ten jest istotny zarówno z uwagi na aktywność powierzchniową danego surfaktantu, jak i w aspekcie ekonomicznym oraz ekologicznym. Z jednej strony związek powierzchniowo czynny powinien zapewnić uzyskanie wysokiej efektywności usuwania jonów metali, a z drugiej, powinien charakteryzować się niską toksycznością oraz zadawalającą biodegradowalnością, tak aby proces MEUF był przyjazny dla środowiska [10]. Ponadto należy pamiętać, że efektywność adsorpcji jonów metali na powierzchni micel związku powierzchniowo czynnego zależy od szeregu czynników, takich jak: obecność elektrolitu w roztworze surfaktantu, temperatura i pH roztworu oraz rodzaj użytego związku powierzchniowo czynnego [11].

W licznych doniesieniach literaturowych dotyczących separacji jonów metali techniką MEUF sugeruje się korzystanie z nietoksycznych związków powierzchniowo czynnych ulegających biodegradacji, takich jak biosurfaktanty lub środki powierzchniowo czynne pochodzenia naturalnego [11,12]. Ponadto autorzy wielu prac proponują stosowanie mieszaniny anionowych i niejonowych związków powierzchniowo czynnych, w celu zmniejszenia całkowitego stężenia surfaktantu w separowanym układzie [13-17]. I tak np. J.H. Huang i in. [13] przedstawili możliwość skutecznego usuwania jonów kadmu(II) ze ścieków przy użyciu mieszaniny anionowego (SDS) i niejonowego surfaktantu (Brij35 oraz Triton X-100). Wyniki badań uzyskane przez cytowanych autorów pokazały, że dodanie Brij35 lub Triton X-100 do roztworu SDS pozwoliło skutecznie obniżyć wartość CMC zastosowanego układu micelnego, a w konsekwencji masę surfaktantów użytych w procesie separacji jonów Cd(II). Maksymalny stopień zatrzymania Cd(II) zarówno dla mieszaniny Brij35:SDS, jak i Triton X-100:SDS, obserwowano przy stosunku molowym surfaktantów równym 0,5. Wartości retencji (R) jonów kadmu(II) w roztworach wyżej wymienionych mieszanin były wysokie i wyniosły odpowiednio 96,5 i 96,8%. Natomiast P. Yenphan i in. [14] badając możliwość usuwania jonów Pb(II) techniką MEUF wykazali, że retencja jonów ołowiu(II) w układach zawierających pojedyncze surfaktanty wynosząca: 90% dla SDS, 37% dla NP12 i 18% dla Triton X-100, znacznie wzrosła gdy zastosowano układ MEUF z mieszaniną surfaktantów. Na przykład przy użyciu mieszaniny SDS/NP12 retencja ołowiu(II) wyniosła 98,7%, a dla układu SDS/Triton X-100 stopień zatrzymania jonów Pb(II) był równy 98,4%. Z kolei A. Mohamed i in. [15] do usuwania jonów chromu(III) techniką MEUF zaproponowali układ mieszanych surfaktantów typu SDS/NPE, natomiast L. Yurlova i in. [16] opisali układ typu SDS/OP-10 skuteczny w procesie usuwania jonów niklu(II) z roztworów micelarnych. W obu przypadkach uzyskano wysokie stopnie zatrzymania jonów

separowanych metali, albowiem retencja chromu(III) wyniosła 99,5%, a retencja niklu(II) ponad 96%.

Kwasy tłuszczowe i ich pochodne, takie jak oksyetylenowane estry metylowe kwasów tłuszczowych i α -sulfo estry metylowe należą do grupy związków powierzchniowo czynnych bezpiecznych dla środowiska, otrzymywanych ze źródeł odnawialnych [18-20]. Oksyetylenowane estry metylowe kwasów tłuszczowych są biodegradowalnymi związkami powierzchniowo czynnymi, które wykazują większą podatność na biodegradację i niższą toksyczność dla środowiska wodnego w porównaniu do pochodnych oksyetylowanych alkoholi. Wykazano bowiem, że toksyczność oksyetylenowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych dla organizmów wodnych jest o rząd wielkości niższa w porównaniu do toksyczności oksyetylenowanych alkoholi [21]. Spośród oksyetylenowanych estrów metylowych kwasów tłuszczowych szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu ma oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego (Rofam). Jest to związek stosowany głównie jako komponent w środkach myjących, zwilżających oraz w smarnych płynach hydraulicznych [22]. Ponadto Rofam stosowany jest jako dodatek do mieszaniny z tradycyjnym olejem napędowym [23,24], a także jako dodatek do detergentów i kosmetyków (łagodny dla skóry, nietoksyczny i biodegradowalny) [24,25] oraz farmaceutyków [26,27]. Szerokie zastosowanie oksyetylenowanych estrów metylowych kwasów oleju rzepakowego (Rofam) wynika przede wszystkim z tego, że są to związki ekologiczne oraz biodegradowalne, a przy tym ekonomiczne [22,25].

Obecność metali ciężkich w ściekach stanowi o ich szczególnej szkodliwości dla środowiska naturalnego i skłania do poszukiwania coraz to bardziej efektywnych, bezpiecznych oraz ekonomicznych metod oczyszczania strumieni odpadowych [29-34]. Ogromnym problemem ekologicznym są ścieki zawierające związki chromu. Głównym mankamentem klasycznego sposobu oczyszczania ścieków chromowych jest otrzymywanie objętościowego osadu wodorotlenku chromowego, który wymaga dalszej utylizacji [35]. Chrom(VI) posiada istotne znaczenie w zachowaniu prawidłowego metabolizmu glukozy u ludzi, a także zwierząt. Jednakże udowodniono, że chrom sześciowartościowy po dostaniu się do komórek żywego organizmu ulega redukcji (przy udziale enzymów) do chromu trójwartościowego, który można nazwać końcowym karcynogenem i mutagenem, gdyż chrom(III) tworzy trwałe kompleksy np. z cząsteczkami DNA powodując ich uszkodzenia, co może prowadzić do powstawania chorób nowotworowych [36].

Jak wiadomo związki chromu są powszechnie stosowane w przemyśle garbarskim oraz galwanotechnicznym. Ścieki zawierające związki chromu na +3 i +6 stopniu utlenienia, a także inne metale ciężkie, powstają głównie w garbarniach, w galwanizerniach, w procesach chromowania, chromianowania

i trawienia różnych metali oraz w zakładach wytwarzających związki chromu. Według dostępnych danych literaturowych [37] w Polsce średnia roczna ilość ścieków chromowych, wymagających oczyszczania, wynosi ok. 5 mln m³.

W niniejszym artykule przedstawiono fragment badań skupionych głównie na fizykochemii roztworów związków powierzchniowo czynnych i ich mieszanin, a więc badań niezbędnych do opracowania warunków skutecznego i, co najważniejsze, ekologicznego usuwania jonów chromu(III) z micelarnych roztworów wodnych techniką MEUF. Wcześniejsze prace przeprowadzone w naszym zespole pozwoliły bowiem stwierdzić, że zastosowanie procesu MEUF do usuwania jonów chromu(III) w układach z mieszaniną związków powierzchniowo czynnych: jonowego i niejonowego, prowadzi do otrzymania oczyszczonych roztworów wodnych z dużą efektywnością przy jednoczesnym obniżeniu sumarycznej zawartości surfaktantu w separowanym układzie [38].

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1.1. MATERIAŁY

W badaniach zastosowano dwa handlowe związki powierzchniowo czynne: anionowo czynny dodecylosiarczan sodu, SDS (Sigma Aldrich Chemistry, czystość $\geq 99,9\%$) oraz niejonowy surfaktant o handlowej nazwie Rofam10, oksyetylenowany ester metylowy kwasów oleju rzepakowego ($R=C_{12}-C_{24}$, $n=10$, o wzorze ogólnym $RCO(OCH_2CH_2)_{10}OCH_3$), (Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Kędzierzyn Koźle, produkt techniczny).

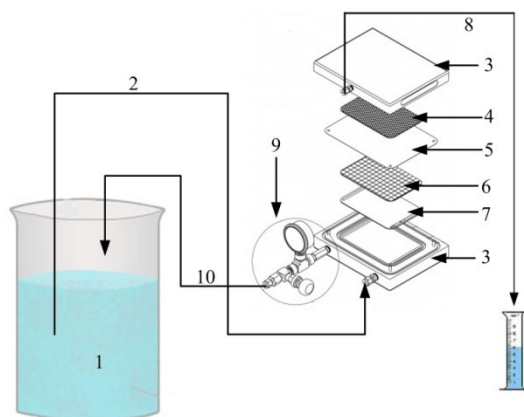
Do przygotowania wodnych roztworów elektrolitów stosowano cztery sole chromu(III): $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ($\geq 99\%$, POCH, Polska), $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ($\geq 98\%$, Alfa Aesar Gmbd and Co K.G.), $Cr(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich Chemistry), $CrCl \cdot 6H_2O$ ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich Chemistry).

We wszystkich roztworach wodnych stosowano ultraczystą wodę oczyszczaną przy użyciu aparatu ELGA PureLab Classic UV, o następujących parametrach: $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($71,98 \pm 0,01$) mN/m, pH 6,20, OWO 1-3 ppb.

1.2. METODY BADAWCZE

W badaniach nad usuwaniem jonów chromu(III) z roztworów micelarnych techniką MEUF zastosowano płytowo-ramowy moduł membranowy typu SEPA CF firmy OSMONICS (rys. 1), wyposażony w płaską membranę polimerową, wykonaną z octanu celulozy (CA) o powierzchni efektywnej równej $1,55 \text{ dm}^2$ i granicznej rozdzielczości molekularnej (*cut-off*) równej 15 kDa. Procesy

proawdzono w temperaturze otoczenia, przy ciśnieniu transmembranowym równym 0,2 MPa.



Rysunek 2. Schemat modułu SEPA CF firmy OSMONICS [39]: 1-zbiornik nadawczy, 2-strumień nadawczy, 3-cela korpusu, 4-nośnik permeatu, 5-membrana, 6 i 7-przekładka, 8-strumień permeatu, 9-manometr, 10-strumień retentatu

Figure 2. Diagram of the SEPA CF module by OSMONICS [39]: 1-feed tank, 2-feed stream, 3-body cell, 4-permeate carrier, 5-membrane, 6 and 7 -spacer, 8-permeate stream, 9-manometer, 10- retentate stream

Równowagowe napięcie powierzchniowe na granicy faz woda/powietrze mierzono metodą odrywania pierścienia du Noüy'a stosując tensjometr Sigma 701 firmy KSV (Finlandia).

Pomiar dynamicznego napięcia powierzchniowego wykonano metodą maksymalnego ciśnienia pęcherzyka gazu za pomocą aparatu SITA t60 (Niemcy). Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy ilustrujące zależność dynamicznego napięcia powierzchniowego od czasu życia pęcherzyka gazu. Następnie na podstawie krzywych czasowych oszacowano stałe trwałości micel zgodnie z zależnością (1) opisaną w literaturze [40].

$$\frac{[d\gamma_d/dt^{-1/2}]_{c \leq CMC}}{[d\gamma_d/dt^{-1}]_{c > CMC}} = \alpha \left(\frac{k_2 \pi}{4} \right)^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: k_2 – stała trwałości miceli, która jest odwrotnie proporcjonalna do τ_2 tj. czasu wolnego procesu relaksacyjnego kinetyki micel, $k_2 = \tau_2^{-1}$, γ_d – dynamiczne napięcie powierzchniowe, t – czas życia pęcherzyka gazu (powietrza), α – wartość względna stężenia monomerów w roztworach o stężeniach wyższych od wartości CMC, w odniesieniu $c = CMC$.

W celu oznaczenia zawartości jonów Cr(III) w badanych roztworach wodnych stosowano metodę spektrofotometryczną. Próbki pobrane podczas prowadzenia procesu ultrafiltracji zbadano w całym zakresie UV-VIS (190÷1100 nm). Zawartość jonów chromu(III) w permeacie oznaczono za pomocą spektrofotometru Spekord 40 zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [41]. Oznaczano barwne kompleksy jonów chromu(III) z EDTA (naważka analityczna o $c=0,05 \text{ mol/dm}^3$, cz.d.a., POCH), przy pH ok. 4 i długości fali 540 nm.

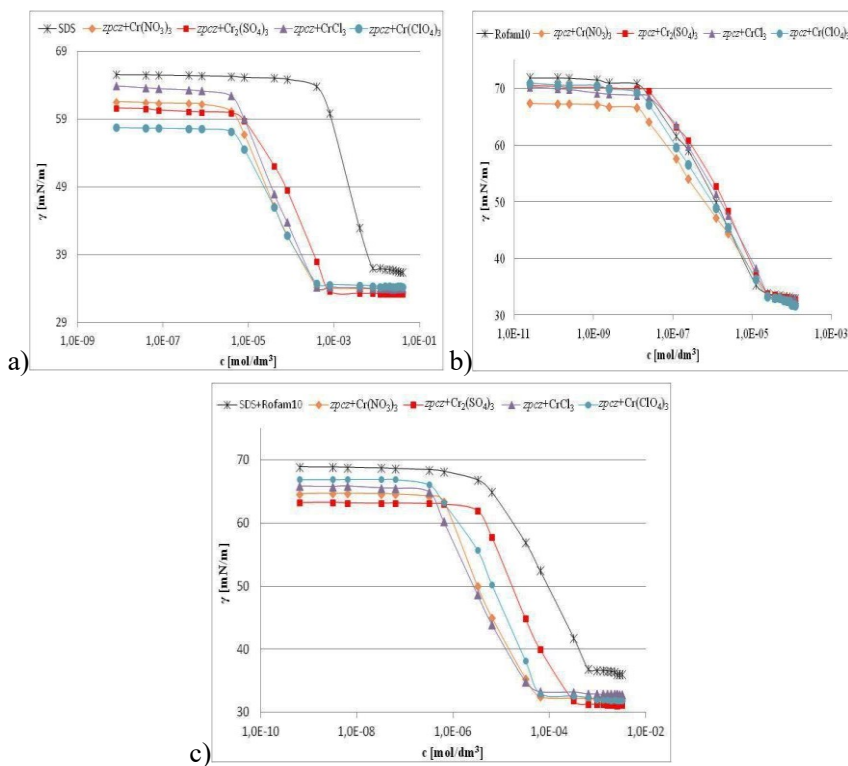
2. DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

2.1. IZOTERMY NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

Przeprowadzono badania właściwości adsorpcyjnych związków powierzchniowo czynnych stosowanych do przygotowania roztworów micelarnych, używanych w dalszej części badań w procesach separacji jonów Cr(III) techniką MEUF. Wyznaczono izotermy napięcia powierzchniowego wodnych roztworów obu rozważanych surfaktantów oraz ich mieszaniny. Przeprowadzono pomiary napięcia powierzchniowego dla układów powietrze/woda (bez dodatku elektrolitu), a także powietrze/wodny roztwór soli Cr(III), takich jak: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, CrCl_3 . We wszystkich badanych układach stosowano roztwory soli Cr(III) o stężeniu równym $0,1 \text{ g/dm}^3$. Wyznaczone izotermy równowagowego napięcia powierzchniowego pokazano na rys. 3.

Porównanie przebiegu izoterm równowagowego napięcia powierzchniowego wyznaczonych dla wodnych roztworów badanych surfaktantów bez elektrolitu oraz w układach z dodatkiem soli Cr(III), pozwala ustalić wpływ obecności elektrolitu w roztworze danego surfaktantu na jego micelizację (wartość CMC) oraz zdolność obniżania napięcia powierzchniowego. Wykresy pokazane na rys. 3a ilustrują wpływ dodatku soli Cr(III) na aktywność powierzchniową jonowego surfaktantu SDS na granicy faz powietrze/woda. Jak łatwo zauważyć dodatek elektrolitu do wodnego roztworu anionowego *zpcz*, niezależnie od typu użytej soli chromu(III), wyraźnie przesunęła izotermy w kierunku niższych wartości stężeń. Dodatkowo we wszystkich roztworach SDS z dodatkiem soli Cr(III) widoczne jest ponad dziesięciokrotne przesunięcie wartości CMC zarówno w kierunku niższych stężeń SDS, jak i niższych wartości napięcia powierzchniowego. Podobny efekt wpływu dodatku elektrolitu na micelizację SDS opisano w literaturze [42]. Obserwowane zmiany CMC jonowych surfaktantów w obecności elektrolitu tłumaczy się wzrostem liczby agregacji w wyniku kompresji podwójnej warstwy elektrycznej (zmniejszenie „chmury” jonowej) wokół polarnej (jonowej) części cząsteczki surfaktantu. W efekcie zmniejsza się elektrostatyczne odpychanie cząsteczek

tworzących micelle, co oznacza, że większa liczba molekuł może brać udział w budowie miceli, następuje więc wzrost efektywności procesu micelizacji.

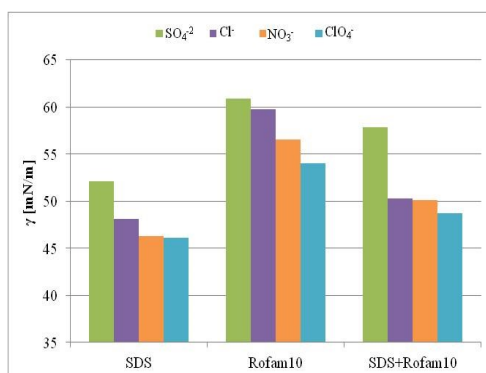


Rysunek 3. Izotermi napięcia powierzchniowego dla wodnych roztworów surfaktantów: a) SDS, b) Rofam10, c) mieszanina surfaktantów SDS+Rofam10, w układach bez dodatku elektrolitu i z dodatkiem soli chromu(III) o stężeniu $0,1 \text{ g/dm}^3$, temperatura = 23°C

Figure 3. Surface tension isotherms for aqueous surfactant solutions: a) SDS, b) Rofam10, c) mixture of SDS+Rofam10, in systems without and with the addition of chromium(III) salts at a concentration of 0.1 g/dm^3 , temperature = 23°C

Wpływ elektrolitów na niejonowe surfaktanty jest dwójaki i zależy od typu soli obecnej w roztworze [43]. W przypadku tzw. elektrolitów wysalających (jony Na^+ , K^+ , Cs^+ i NH_4^+) ma miejsce dehydratacja ugrupowania polarnego (oksyetylenowanego), ponieważ jony elektrolitu wykorzystują część cząsteczek wody do własnej hydratacji. W efekcie następuje zwiększenie stopnia agregacji w roztworze niejonowego surfaktantu. Drugą grupę soli stanowią elektrolity wsalające (np. jony I^- , SCN^-), które zmniejszają asocjację między cząsteczkami wody w roztworze, co z kolei powoduje zwiększenie hydratacji eterowych atomów tlenu w ugrupowaniach oksyetylenowych cząsteczek surfaktantu, i w konsekwencji zwiększenie objętości warstwy palisadowej oraz poprawę solubilizacji związków polarnych [43].

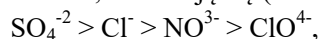
Analizując przebieg izoterm napięcia powierzchniowego dla niejonowego surfaktantu Rofam10 w roztworach bez i z dodatkiem elektrolitu (rys. 3b) należy stwierdzić, że obecność soli Cr(III) w roztworze oksyetylenowanej pochodnej ma niewielki wpływ na badane napięcie powierzchniowe, widoczny jedynie w zakresie stężeń poniżej CMC. Ponadto należy zauważyć, że dodatek żadnej z zastosowanych soli Cr(III) nie zmienia wartości krytycznego stężenia micelowania Rofam10. Natomiast w przypadku roztworów zawierających mieszaninę SDS+Rofam10 (rys. 3c) wpływ obecności elektrolitu zarówno na mierzoną wartość napięcia powierzchniowego, jak i micelizację (wartość CMC) jest podobny jak w przypadku jednoskładnikowych roztworów anionowo czynnego SDS. Obserwowany efekt obecności elektrolitu w układzie z mieszaniną surfaktantów wydaje się oczywisty, albowiem w roztworze SDS+Rofam10, większy wpływ na tworzenie się micel ma występujący w zdecydowanym nadmiarze jonowy związek powierzchniowo czynny SDS.



Rysunek 4. Porównanie wartości równowagowego napięcia powierzchniowego wodnych roztworów SDS, Rofam10 oraz mieszaniny SDS+Rofam10 w obecności różnych anionów soli chromu(III); stężenie elektrolitu 0,1 g/dm³; stężenie surfaktantu 0,005 CMC względem danego zpc wg Tabeli 1)

Figure 4. Comparison of the equilibrium surface tension values of solutions: SDS, Rofam10 and SDS + Rofam10 mixture in the presence of different Cr(III) salt anions; electrolyte concentration 0.1 g/dm³; surfactant concentration 0.005 CMC relative to a given compound, according to Table 1.)

Wyniki badań przedstawione na rys. 4, pozwalają na określenie wpływu typu anionu na właściwości powierzchniowe roztworów SDS, Rofam10 i mieszaniny SDS+Rofam10, o stężeniu poniżej CMC. Jak łatwo zaobserwować wartości równowagowego napięcia powierzchniowego badanych roztworów, w obecności poszczególnych anionów, zmieniają się (maleją) w szeregu:



czyli w kolejności zgodnej z szeregiem liotropowym Hofmeistera tj. zmian zdolności dehydracyjnych, wielkości ładunku i promienia jonowego [44].

Na podstawie eksperymentalnie wyznaczonych izoterm równowagowego napięcia powierzchniowego (rys. 3), oszacowano wartości krytycznego stężenia micelnego (CMC) badanych surfaktantów w roztworach wodnych bez elektrolitu i z dodatkiem soli chromu(III) (Tabela 1).

Tabela 1. Wartości krytycznego stężenia micelnego (CMC) badanych surfaktantów i ich mieszaniny w roztworach wodnych bez i z dodatkiem soli chromu(III)

Table 1. The values of critical micellar concentration (CMC) of the tested surfactants and their mixture in aqueous solutions without and with the addition of chromium(III) salts

Surfaktant	Elektrolit	CMC [mmol/dm ³]
SDS	-	7,84
	CrCl ₃	0,39
	Cr(ClO ₄) ₃	0,39
	Cr(NO ₃) ₃	0,39
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,78
Rofam10	-	0,024
	CrCl ₃	0,024
	Cr(ClO ₄) ₃	0,024
	Cr(NO ₃) ₃	0,024
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,024
SDS+Rofam10	-	0,64
	CrCl ₃	0,064
	Cr(ClO ₄) ₃	0,064
	Cr(NO ₃) ₃	0,064
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,32

Jak należało oczekiwać wartości CMC dla jonowego i niejonowego surfaktantu są znacznie zróżnicowane. Wartości CMC oszacowane dla roztworów oksyetylenowanej pochodnej Rofam10 są o ponad dwa rzędy wartości mniejsze w porównaniu do CMC dla SDS. Warto również zaznaczyć, że wartości CMC dla mieszaniny surfaktantów są ponad 10-krotnie mniejsze niż CMC dla SDS pomimo, że udział masowy surfaktantu anionowo czynnego SDS w badanej mieszaninie jest zdecydowanie dominujący.

Jak wspomniano wcześniej dodatek elektrolitu do roztworów jonowego surfaktantu wpływa na zmniejszenie wartości CMC o rząd wielkości, podczas gdy wartości CMC dla niejonowej pochodnej Rofam10 pozostają niezmiennione. W przypadku roztworu zawierającego mieszaninę SDS+Rofam10 wartości CMC również maleją 10-krotnie z wyjątkiem układu zawierającego dodatek siarczanu chromu(VI). W obecności soli $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ obniżenie CMC również następuje, ale jedynie o połowę wartości w stosunku do CMC roztworu bez dodatku elektrolitu.

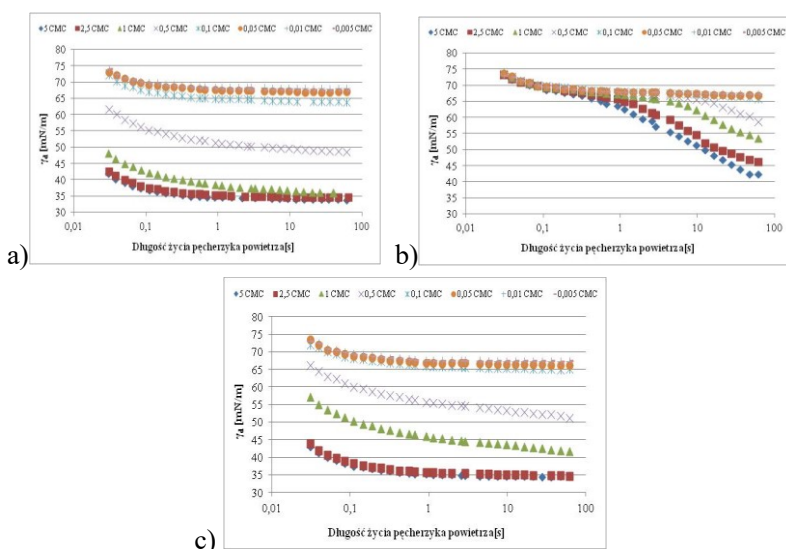
Przygotowując roztwory micelarne w celu przeprowadzenia separacji jonów metali techniką MEUF, do separowanego układu musimy dodać surfaktant w ilości pozwalającej na co najmniej 2-5 krotne przekroczenie wartości CMC użytego związku powierzchniowo czynnego. W celu przygotowania roztworu micelnego jonowego surfaktantu SDS musimy dodać do separowanego układu znacznie więcej związku powierzchniowo czynnego niż w przypadku zastosowania mieszaniny jonowy+niejonowy surfaktant, tj. mieszaniny SDS+Rofam10. Uzyskanie roztworu micelnego SDS o stężeniu równym 5CMC_{SDS} wymaga rozpuszczenia ok. 11,3 g w dm^3 wody, natomiast w przypadku mieszaniny surfaktantów SDS+Rofam10 otrzymamy roztwór micelarny o tym samym stężeniu w skali CMC, stosując dwukrotnie mniejszą ilość *zpcz* tj. ok. 5,7 g/ dm^3 .

2.2. DYNAMICZNE NAPIĘCIE POWIERZCHNIOWE

W badaniach dynamicznego napięcia powierzchniowego (γ_d) stosowano metodę maksymalnego ciśnienia pęcherzyka gazu. Należy pamiętać, że wartości γ_d wyznaczone tą metodą zależą od kilku czynników: stężenia monomeru (CMC), stabilności micelarnej, szybkości dyfuzji cząsteczek surfaktantu do granicy faz oraz stężenia *zpcz* [45].

Eksperymentalnie wyznaczone izotermy γ_d dla wodnych roztworów SDS, Rofam10 oraz mieszaniny SDS+Rofam10 (bez dodatku elektrolitu), (rys. 5), mają wyraźnie różny przebieg, zależny przede wszystkim od typu *zpcz* obecnego w danym roztworze. W przypadku roztworów SDS oraz mieszaniny SDS+Rofam10 wszystkie wyznaczone zależności czasowe są funkcjami wykładniczymi, asymptotycznie malejącymi do wartości granicznej. Czas potrzebny do osiągnięcia statycznej wartości napięcia powierzchniowego w danym roztworze praktycznie nie zależy od stężenia surfaktantu. Roztwory te zarówno o niskiej koncentracji (tj. poniżej CMC), jak i roztwory micelarne (tj. o stężeniu powyżej CMC) w bardzo szybkim czasie, nie większym niż 1 s, osiągają stałą wartość napięcia powierzchniowego. Natomiast w przypadku roztworów z niejonową pochodną Rofam10, wszystkie wyznaczone izotermy mają niemalże jednakowy przebieg w czasie pierwszych 1000 ms pomiaru, niezależnie od stężenia roztworu. W roztworach rozcieńczonych Rofam10 (poniżej CMC) już w czasie około 1 s

obserwuje się stabilizację mierzonej wartości napięcia powierzchniowego. Natomiast w przypadku micelarnych roztworów Rofam10 widoczne jest dynamiczne obniżanie się wartości γ_d w całym badanym zakresie czasowym. Taki charakter krzywych czasowych dla roztworów o stężeniu równym lub większym od CMC sugeruje, że cząsteczki niejonowego surfaktantu Rofam10 wykazują większe powinowactwo do tworzenia micel niż do adsorbowania się na granicy faz ciecż/gaz, w efekcie czego proces wysycania powierzchni i tworzenia się warstwy powierzchniowej trwa znacznie dłużej.

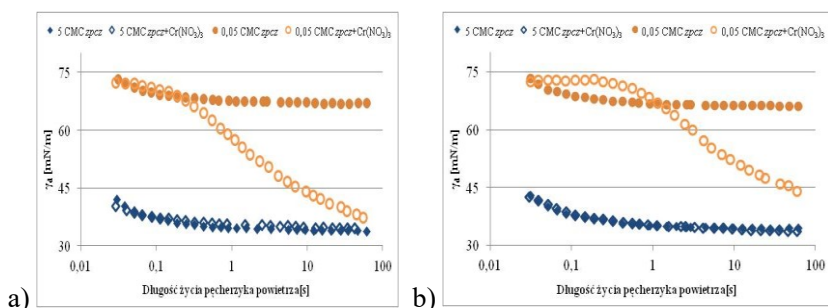


Rysunek 5. Dynamiczne napięcie powierzchniowe na granicy powietrze/woda dla surfaktantów: a) SDS, b) Rofam10, c) SDS+Rofam10

Figure 5. Dynamic surface tension at the air/water interface for surfactants: a) SDS, b) Rofam10, c) SDS+Rofam10

Badania obecności soli Cr(III) na przebieg krzywych czasowych wykazały, że izotermy dynamicznego napięcia powierzchniowego wyznaczone dla roztworów micelarnych (o stężeniu 2,5 i 5 CMC) mają podobny przebieg jak krzywe dla roztworów bez dodatku soli Cr(III). Natomiast w roztworach rozcieńczonych (o stężeniu $<$ CMC) w obecności elektrolitu obserwuje się znaczne spowolnienie procesu adsorpcji na granicy faz gaz/ciecż.

Wpływ obecności elektrolitu na dynamikę adsorpcji badanych surfaktantów zilustrowano na przykładzie przebiegu krzywych czasowych wyznaczonych w układach z dodatkiem $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Jak pokazano na rys. 6 zmiany przebiegu izoterm dynamicznego napięcia powierzchniowego wywołane obecnością elektrolitu zależą zarówno od typu *zpcz*, jak i stężenia roztworu.



Rysunek 6. Wykres zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego w funkcji czasu dla roztworów surfaktantów: a) SDS, b) SDS+Rofam10, w obecności $0,1 \text{ g/dm}^3 \text{ Cr(NO}_3)_3$

Figure 6. Dynamic surface tension as a function of time for surfactant solutions a) SDS, b) mixture SDS+Rofam10, at the presence of $0,1 \text{ g/dm}^3 \text{ Cr(NO}_3)_3$

Dodatek $\text{Cr(NO}_3)_3$ wywołuje istotne zmiany w szybkości adsorpcji jedynie w przypadku roztworów o stężeniu poniżej CMC (jednoskładnikowych SDS oraz zawierających mieszaninę SDS+Rofam10). Obserwowane różnice w przebiegu krzywych czasowych prawdopodobnie związane są z różną dyfuzyjnością jonów, zależną od grubości warstwy hydratacyjnej przeciwjonu w roztworach jonowego surfaktantu w obecności soli Cr(III) i w roztworze bez dodatku elektrolitu. Natomiast zgodnie z oczekiwaniem, w przypadku jednoskładnikowego roztworu z oksyetylenowaną pochodną Rofam10, obecność $\text{Cr(NO}_3)_3$ nie miała istotnego wpływu na charakter przebiegu wyznaczonych zależności czasowych.

Podobne efekty spowodowane dodatkiem elektrolitu do roztworu jonowego surfaktantu opisali I.U. Vakarelski i C.D. Dushkin [46]. Autorzy badali dynamikę zmian napięcia powierzchniowego w czasie dla SDE_2S w roztworze bez elektrolitu i z dodatkiem NaCl , CaCl_2 oraz AlCl_3 i wskazali, że we wszystkich analizowanych układach napięcie powierzchniowe wodnego roztworu badanego surfaktantu było większe niż dla roztworu SDE_2S z dodatkiem elektrolitu. Ponadto stwierdzili, że obserwowany charakter przebiegu krzywych dynamicznego napięcia powierzchniowego sugeruje szybszą adsorpcję w wodnych roztworach elektrolitów.

2.3. STAŁE TRWAŁOŚCI MICEL

Eksperymentalnie wyznaczone izotermie dynamicznego napięcia powierzchniowego pozwalają określić termodynamiczną stabilność micel powstających w roztworach micelarnych. Wartości stałych trwałości micel (stałych szybkości dysocjacji micel) k_2 można oszacować na podstawie zależności (1), przy czym wartości pochodnych $d\gamma_d/dt^{-1}$ oraz $d\gamma_d/dt^{-0,5}$ potrzebne do obliczenia stałej k_2 wyznacza się poprzez liniową aproksymację zmierzonych wartości dynamicznego

napięcia powierzchniowego, wykreślonych w formie odpowiednich krzywych czasowych. Wartość pochodnej $d\gamma_d/dt^{-0.5}$ wyznacza się z zależności dynamicznego napięcia powierzchniowego w funkcji odwrotności pierwiastka z czasu życia pęcherzyka gazu dla $t \rightarrow \infty$ przy stężeniu $c=CMC$. Natomiast pochodna $d\gamma_d/dt^{-1}$ jest zależnością dynamicznego napięcia powierzchniowego od pierwiastka z czasu życia pęcherzyka gazu dla $t \rightarrow \infty$ dla stężeń powyżej CMC.

Wartości stałych trwałości micel oszacowane dla badanych roztworów micelarnych w układach bez dodatku elektrolitu oraz w obecności soli chromu(III) zestawiono w Tabeli 2. Ponadto w Tabeli 2 pokazano wartości τ_2 czyli tzw. czasu wolnego procesu relaksacyjnego związanego ze zmianą liczby agregacji micel kulistych. Zestawione wyniki pokazują, że termodynamiczna trwałość micel powstających w roztworach jonowego surfaktantu i niejonowego związku powierzchniowo czynnego jest drastycznie różna. W przypadku micel oksyetylenowanej pochodnej, we wszystkich analizowanych układach, wartości k_2 są mniejsze od 1 s^{-1} i zmieniają się w bardzo małym przedziale $0,12-0,48 \text{ s}^{-1}$, co oznacza, że czas wolnego procesu relaksacyjnego kinetyki micel zbudowanych z cząsteczek Rofam10 jest stosunkowo długi i mieści się w zakresie od ok. 8 do ok. 2 s.

Natomiast termodynamiczna trwałość micel jonowego surfaktantu jest o trzy rzędy wartości większa i zależnie od składu oraz stężenia badanego roztworu zmienia się w szerokim przedziale wartości od ok. 106 do ok. 591 s^{-1} . Dodatkowo jak pokazano w Tabeli 2 wartości k_2 rosną wraz ze wzrostem stężenia SDS w badanym roztworze micelarnym. Natomiast obecność elektrolitu, niezależnie od typu dodanej soli Cr(III), znacznie (2-3-krotnie) zmniejsza stabilność micel. Ponadto należy zaznaczyć, że czas wolnego procesu relaksacyjnego micelizacji SDS jest ponad 1000 razy krótszy w porównaniu do τ_2 niejonowego surfaktantu i zależnie od typu obecnego elektrolitu oraz stężenia SDS zmienia się w zakresie 1,7-9,7 ms. Micele zbudowane z cząsteczek Rofam10 wykazują znacznie dłuższe czasy relaksacji (τ_2) niż agregaty powstające w roztworach jonowych surfaktantów, prawdopodobnie z powodu braku odpychania jonowego między ugrupowaniami hydrofilowymi [45].

Tabela 2. Wartości stałych trwałości micel k_2 oraz czasu wolnego procesu relaksacyjnego kinetyki micel τ_2 , oszacowane dla układów bez dodatku elektrolitu oraz w obecności soli chromu(III)

Table 2. The values of micelle stability constant k_2 and the time of slow relaxation process of the micelle kinetics τ_2 , estimated for systems without electrolyte and in the presence of chromium(III) salts

Związek powierzchniowo czynny	Elektrolit	k_2 (2.5 CMC)	k_2 (5 CMC)	τ_2 (2.5 CMC)	τ_2 (5 CMC)
		[s ⁻¹]	[s ⁻¹]	[s]	[s]
SDS	-	382,85	591,27	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$
	Cr(NO ₃) ₃	136,38	172,06	$7,33 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$
	Cr(ClO ₄) ₃	134,40	387,26	$7,44 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-3}$
	CrCl ₃	106,30	192,90	$9,41 \cdot 10^{-3}$	$5,18 \cdot 10^{-3}$
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	103,32	210,30	$9,68 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-3}$
Rofam10	-	0,20	0,48	5,00	2,08
	Cr(NO ₃) ₃	0,18	0,46	5,55	2,17
	Cr(ClO ₄) ₃	0,12	0,41	8,33	2,44
	CrCl ₃	0,15	0,44	6,67	2,27
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0,17	0,45	5,88	2,22
SDS+Rofam10	-	595,96	643,16	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$
	Cr(NO ₃) ₃	218,36	308,53	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
	Cr(ClO ₄) ₃	126,53	389,00	$7,90 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$
	CrCl ₃	194,39	396,15	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	160,93	251,90	$6,21 \cdot 10^{-3}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$

W przypadku micelarnych roztworów z mieszaniną surfaktantów SDS+Rofam10 dodatek oksyetylenowanej pochodnej do anionowo czynnego związku SDS powoduje zwiększenie wartości k_2 , czyli zmniejszenie czasu wolnego procesu relaksacyjnego micelizacji. Tak więc mieszane micelle są termodynamicznie bardziej stabilne niż micelle powstające w jednoskładnikowych roztworach obu badanych surfaktantów. Z kolei dodatek soli chromu(III) do roztworu micelnego zawierającego SDS+Rofam10 powoduje, podobnie jak w przypadku micelarnych roztworów SDS, znaczne pogorszenie termodynamicznej trwałości mieszanych micel.

2.4. FUNKCJE TERMODYNAMICZNE PROCESU MICELIZACJI

Na podstawie wartości CMC wyznaczonych z izoterm napięcia powierzchniowego (Tabela 1) oszacowano wartości różnicy funkcji termodynamicznych procesu tworzenia się micel, takich jak: różnica standardowej molowej entalpii swobodnej micelizacji (ΔG_{mic}^0), różnica standardowej molowej entalpii (ΔH_{mic}^0) oraz różnica standardowej molowej entropii (ΔS_{mic}^0) [11, 47]. Analiza danych termodynamicznych zestawionych w Tabeli 3 wskazuje, że procesy tworzenia micel zarówno jednoskładnikowych (w roztworach micelarnych SDS lub Rofam10), jak i micel mieszanych (w roztworach z mieszaniną SDS+Rofam10) mają charakter endotermiczny. Wszystkie wartości ΔH_{mic}^0 są dodatnie, przy czym należy zaznaczyć, że entalpia micelizacji oksyetylenowanej pochodnej jest znacznie większa niż w przypadku micelizacji SDS. Ponadto, jak należało oczekiwać, we wszystkich przypadkach wzrost temperatury badanych układów powoduje obniżenie wartości ΔG_{mic}^0 , albowiem w wyższej temperaturze proces adsorpcji jest bardziej spontaniczny. Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [5, 48].

Tabela 3. Wartości różnicy funkcji termodynamicznych procesu micelizacji oraz wartości CMC dla SDS, Rofam10 oraz SDS+Rofam10

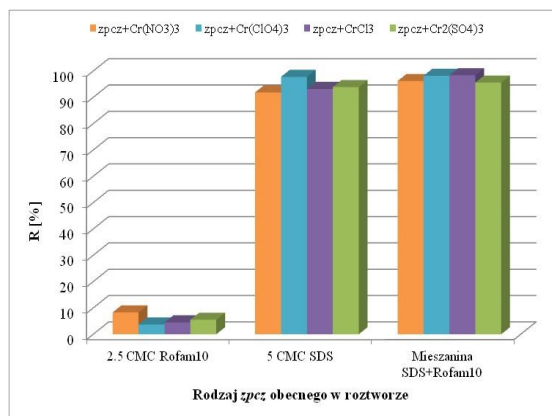
Table 3. The values of thermodynamic functions of the micellization process and the CMC values for SDS, Rofam10 and SDS+Rofam10

<i>zpcz</i>	T [K]	CMC [mmol/dm ³]	ΔG_{mic}^0 [kJ/mol]	ΔH_{mic}^0 [kJ/mol]	ΔS_{mic}^0 [J/mol·K]
SDS	296	7,84	-18,84	58,69	0,063
	303	7,88	-19,29	58,25	0,063
	313	7,94	-19,93	57,61	0,063
Rofam10	296	0,02	-26,11	81,34	0,088
	303	0,02	-26,73	80,73	0,088
	313	0,02	-27,61	79,84	0,088
SDS+ Rofam10	296	0,64	-28,58	89,03	0,096
	303	0,69	-29,26	88,35	0,096
	313	0,76	-30,22	87,38	0,096

2.5. BADANIA SEPARACJI JONÓW Cr(III) TECHNIKĄ MEUF

W kolejnym etapie prac przeprowadzono badania separacji jonów Cr(III) z roztworów micelarnych techniką MEUF stosując w poszczególnych układach SDS, Rofam10 oraz mieszaninę SDS+Rofam10. Do wodnego roztworu danej soli chromu(III) dodano związek powierzchniowo czynny w ilości pozwalającej otrzymać układ micelarny o zadanym stężeniu tj. założonej wielokrotności CMC użytego surfaktantu. Podczas procesu MEUF analizowano jaki wpływ na retencję (R,%) jonów chromu(III) ma typ zastosowanego *zpcz*, a także rodzaj użytej soli Cr(III). Uzyskane wyniki pokazano na rys. 7 oraz w Tabeli 4.

Jak można było oczekiwać w układzie micelarnym z niejonowym związkiem powierzchniowo czynnym Rofam10 zatrzymanie jonów chromu(III) było bardzo małe, niezależnie od rodzaju separowanej soli Cr(III). We wszystkich analizowanych układach wartości stopnia retencji wynosiły $R < 10\%$. Natomiast w układzie micelarnym zawierającym mieszaninę SDS+Rofam10 retencja Cr(III) była bliska 100% i co istotne, nawet nieznacznie większa w porównaniu z układem MEUF zawierającym jedynie anionowo czynny surfaktant SDS (Rys.7).



Rysunek 7. Stopień zatrzymania jonów Cr(III) w procesie separacji roztworów micelarnych techniką MEUF; $c_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, membrana CA

Figure 7. The degree of retention of Cr(III) ions in the separation process of micellar solutions using the MEUF technique; $c_0=0,1 \text{ g/dm}^3$, CA membrane

Użycie mieszaniny surfaktantów w procesie MEUF ma jeszcze jedną ważną zaletę. Jak pokazują dane zestawione w Tabeli 4 zaledwie nieznaczne zastąpienie anionowego SDS biodegradowalnym surfaktantem pochodzenia naturalnego Rofam10, pozwoliło istotnie zmniejszyć sumaryczną zawartość *zpcz* w układzie MEUF. Należy również zaznaczyć, że obecność niejonowego surfaktantu nie tylko nie miała negatywnego wpływu na przebieg procesu MEUF, ale dodatkowo

poprawiła efektywność separacji jonów chromu(III) zwiększając stopień retencji R jonów metalu o kilka procent.

Tabela 4. Sumaryczna zawartość *zpcz* w separowanym roztworze

Table 4. Total surfactant content in the separated solution

Typ surfaktantu	Stężenie <i>zpcz</i> w separowanym [g/dm ³]
5 CMC SDS	11,30
2,5 CMC Rofam10	0,045
Mieszanina SDS+Rofam10 (5 CMC)	5,70

UWAGI KOŃCOWE

Przeprowadzone badania i analiza uzyskanych wyników pozwalają stwierdzić, że zastosowanie procesu MEUF do usuwania jonów chromu(III) w układach z mieszaniną związków powierzchniowo czynnych zawierającą jony SDS i niejonową oksyetylenowaną pochodną Rofam10, prowadzi do efektywnego usunięcia jonów metalu niezależnie od typu anionu obecnego w separowanym układzie. Należy zaznaczyć, że dodanie do micelarnego roztworu SDS zaledwie 0,0045 g niejonowego surfaktantu nie tylko poprawia (o kilka %) stopień zatrzymania jonów Cr(III), ale co najważniejsze, dodatkowo umożliwia znaczne obniżenie sumarycznej zawartości surfaktantu w separowanym układzie. Wykazano bowiem, że dodanie pochodnej Rofam10 do SDS w stosunku 8,00:0,02 mmol/mmol przesuwa CMC mieszaniny o rząd wartości w kierunku niższych stężeń. Ponadto stwierdzono, że termodynamiczna trwałość mieszanych micel (oszacowana na podstawie badań dynamiki adsorpcji rozważanych układów) jest praktycznie taka sama jak w przypadku jednoskładnikowych micel tworzonych w roztworach micelarnych SDS.

Reasumując należy wyraźnie podkreślić, że dzięki zastosowaniu niewielkiego dodatku Rofam10, tj. biodegradowalnego, naturalnego pochodzenia surfaktantu niejonowego, do micelarnego roztworu SDS, proces usuwania jonów chromu(III) techniką MEUF staje się bardziej przyjazny dla środowiska.

PODZIĘKOWANIA

Praca finansowana ze środków subwencji MEiN.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] X. Li, G.M. Zeng, J.H. Huang, C. Zhang, Y.Y. Fang, Y.H. Qu, et al. *J Membr. Sci.*, 2009, **337**, 92.
- [2] A. Witek, A. Kołtuniewicz, B. Kurczewski, M. Radziejowska, M. Hatałski, et al. *Desalination*, 2006, **191**, 111.
- [3] W. Lin, L. Jing, B. Zhang, *Water*, 2020, **12**, 1269.
- [4] Z. Sadaoui, S. Hemidouche, O. Allalou, *Desalination*, 2009, **249**, 768.
- [5] P. Häyrynen, J. Landaburu-Aguirre, E. Pongrácz, R.L. Keiski, *Sep. Purif. Technol.*, 2012, **93**, 59.
- [6] V.A. Kumar Anthathi, K.V. Marathe, *Can. J. Chem. Eng.*, 2011, **89**, 292.
- [7] R. Salehi, S. M. Mousavi, M. Taherian, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2019, **16**, 6199.
- [8] M. Schwarze, *Environ. Sci.-Wat. Res. Technol.*, 2017, **3**, 598.
- [9] S. Tascioglu, *Nanofiltration*, London, United Kingdom, 2018.
- [10] A.A. Mungray, S.V. Kulkarni, A.K. Mungray, *Centr. Eur. J. Chem.*, 2012, **10**, 27.
- [11] R. Zieliński, *Surfaktanty – budowa, właściwości zastosowanie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2009.
- [12] K. Paraszkiwicz, J. Długoński, *Biotechnol.*, 2007, **2**, 81.
- [13] J.H. Huang, G.M. Zeng, Y.Y. Fang, Y.H. Qu, X. Li, *J. Membr. Sci.*, 2009, **326**, 303.
- [14] P. Yenphan, A. Chanachai, R. Jiraratananon, *Desalination*, 2010, **253**, 30.
- [15] M. Aoudia, N. Allal, A. Djennet, L. Toumi, *J. Membr. Sci.*, 2003, **217**, 181.
- [16] L. Yurlova, A. Kryvoruchko, B. Kornilovich, *Desalination*, 2002, **144**, 255.
- [17] Das, P. Maity, S. DasGupta, S. De, *Chem. Eng. J.*, 2008, **144**, 35.
- [18] K. Pyżalski, W. Hreczuch, Z. Siwek, *J. Holas, Przemysł Chem.*, 1999, **78**, 213.
- [19] W. Hreczuch, G. Bekierz, *Przemysł Chem.*, 1996, **75**, 172.
- [20] K. Staszak, Z. Karaś, K. Jaworska, *Chem. Pap.*, 2013, **67**, 380.
- [21] I. Szwach, W. Hreczuch, *Przemysł Chem.*, 2002, **81**, 522.
- [22] M. Lukosek, *Oksyetylowanie surowców z ugrupowaniem estrowym wobec wybranych katalizatorów*, Rozprawa doktorska, Kędzierzyn-Koźle 2013.
- [23] <https://www.orlenpoludnie.pl/PL/NaszaOferta/StrefaBIOpaliw/EstryMetylowe/Strony/Biodiesel-RME-FAME.aspx>
- [24] A. Małyśa, *Wpływ estrów metylowych kwasów tłuszczowych otrzymanych z olejów roślinnych na jakość biopaliw i produktów chemii gospodarczej*, Rozprawa doktorska, Poznań 2010.
- [25] W. Hreczuch, *Tenside Surfact. Deterg.*, 2001, **38**, 72.
- [26] T. Wasilewski, Y.-Q. Sun, W. Hreczuch, A. Seweryn, T. Bujak, *Tenside Surfact. Deterg.*, 2019, **56**, 279.
- [27] M.M. Zgoda, M.J. Nachajski, *Farmacja Polska*, 2005, **61**, 341.
- [28] M.M. Zgoda, M.J. Nachajski, *Polim. Med.*, 2005, **35**, 40.
- [29] B. Wionczyk, W. Apostołuk, W.A. Charewicz, *Hydrometallurgy*, 2006, **82**, 83.
- [30] M.D. Lanagan, D.C. Ibaná, *Miner. Eng.*, 2003, **16**, 237.
- [31] M.X. Loukidou, A.I. Zouboulis, T.D. Karapantsios, K.A. Matis, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, **242**, 93.
- [32] D. Park, Y.-S. Yun, J.M. Park, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4860.
- [33] M.K. Aroua, F.M. Zuki, N.M. Sulaiman, *J. Mater.*, 2007, **147**, 752.
- [34] J. Labanda, M.S. Khaidar, J. Llorens, *Desalination*, 2009, **249**, 577.
- [35] I. Jacukowska-Sobala, *Przemysł Chem.*, 2009, **88**, 51-60.
- [36] I. Narin, Y. Surme, M. Soylak, M. Dogan, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **B136**, 579.
- [37] J. Surgiewicz, *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy*, 2009, **1**, 113.
- [38] K. Staszak, B. Konopczyńska, K. Prochaska, *Sep. Sci. Technol.*, 2012, **47**, 802.

- [39] <http://www.sterlitech.com/bench-scale-equipment/cross-and-tangential-flow-test-ells/sepa-cf-ii.html>
- [40] Ch. Frese, S. Ruppert i in., *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, **239**, 33.
- [41] A. Cygański, *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
- [42] A. Jakubowska, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **346**, 398.
- [43] M. A. Morini, P. V. Messina, P. C. Schulz, *Colloid Polym. Sci.*, 2005, **283**, 1206.
- [44] M.G. Freire, i in., *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 202.
- [45] A. Patist, J.R. Kanicky, P.K. Shukla, D.O. Shah, *J. Colloid. Interface Sci.*, 2002, **245**, 1.
- [46] I.U. Vakarelski, C.D. Dushkin, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2000, **163**, 177.
- [47] B. Sohrabi, B. Tajik, R. Amani, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2013, **436**, 890.
- [48] R.M. Fernandes, E.F. Marques, B.F. Silva, Y. Wang, *J. Mol. Liq.* 2010, **157**, 113.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 maja 2021 r.

